

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3355442号

(P 3 3 5 5 4 4 2)

(45) 発行日 平成14年12月9日(2002.12.9)

(24) 登録日 平成14年10月4日(2002.10.4)

(51) Int. Cl. ⁷
C01B 31/02
B01J 20/20
F17C 11/00
// C01B 3/00

識別記号

101

F I

C01B 31/02 101 F
B01J 20/20 A
F17C 11/00 C
C01B 3/00 A

請求項の数20 (全15頁)

(21) 出願番号 特願2000-592225(P 2000-592225)

(86) (22) 出願日 平成11年10月29日(1999.10.29)

(86) 国際出願番号 P C T / J P 9 9 / 0 6 0 6 1

(87) 国際公開番号 W O O O / 4 0 5 0 9

(87) 国際公開日 平成12年7月13日(2000.7.13)

審査請求日 平成13年6月19日(2001.6.19)

(31) 優先権主張番号 特願平10-372258

(32) 優先日 平成10年12月28日(1998.12.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-159178

(32) 優先日 平成11年6月7日(1999.6.7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 松井 久次

奈良県奈良市押上町20-1

(72) 発明者 西田 亮一

奈良県生駒市白庭台2丁目3-11

(72) 発明者 西野 仁

京都府京都市下京区西七条東御前田町39

K R P レジデンス308号

(72) 発明者 山口 千春

兵庫県明石市大蔵谷字東山485-70

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

審査官 宮澤 尚之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アモルファスナノスケールカーボンチューブおよびその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンからなる主骨格を有し、直径が0.1~1000nmであり、アモルファス構造を有するナノスケールカーボンチューブであって、直線状の形態を有し、X線回折法(入射X線: Cu K α)において、ディフラクトメーター法により測定される炭素網平面(002)の平面間隔が3.7Å以上であり、回折角度(2 θ)が24.1度以下であり、2 θ バンドの半値幅が3.2度以上であることを特徴とするアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

【請求項2】 透過型電子顕微鏡による像から、炭素網平面の平面方向の広がりがあり、カーボンナノチューブ直径の1倍より小さい構造を有することを特徴とする請求項1に記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

2

【請求項3】 2 θ バンドの半値幅が7.0度以上であることを特徴とする請求項1に記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

【請求項4】 X線回折法(入射X線: Cu K α)において、ディフラクトメーター法により測定される炭素網平面(002)の平面間隔が3.9~4.7Åであり、回折角度(2 θ)が18.9~22.6度であり、2 θ バンドの半値幅が7.6~8.2度であることを特徴とする請求項1または2に記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

【請求項5】 円柱あるいは四角柱の中空の形態を有する請求項1~4のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

【請求項6】 先端の少なくとも一方が開口している請求項1~5のいずれかに記載のアモルファスナノスケール

10

ルカーボンチューブ。

【請求項7】 基板、粒子あるいは多孔質体上に形成された請求項1～6のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む非晶質炭素質材料からなるガス吸蔵材料。

【請求項9】 金属塩および金属の少なくとも一種を含む請求項8に記載のガス吸蔵材料。

【請求項10】 金属塩および金属が、鉄、コバルト、ニッケル、銅、白金、パラジウム、ルビジウム、ストロンチウム、セシウム、バナジウム、マンガン、アルミニウム、銀、リチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、水素吸蔵合金および金属錯体の少なくとも一種からなる請求項9に記載のガス吸蔵材料。

【請求項11】 請求項8～10のいずれかに記載のガス吸蔵材料を用いて、ガスを吸蔵させることを特徴とするガス貯蔵方法。

【請求項12】 吸蔵されるガスが、水素、メタン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトン、または二酸化炭素である請求項11に記載のガス貯蔵方法。

【請求項13】 マグネシウム、鉄、コバルト及びニッケルからなる群から選ばれる金属のハロゲン化物の少なくとも1種からなる触媒の存在下に、分解温度が200～900℃であるポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン及びポリビニルアルコールからなる群から選ばれる熱分解性樹脂を励起処理することを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料の製造方法。

【請求項14】 触媒が、鉄の塩化物である請求項13に記載の製造方法。

【請求項15】 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で300～3000℃の温度域での加熱処理により行う請求項13～14のいずれかに記載の製造方法。

【請求項16】 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で室温～3000℃の温度域での光照射処理により行う請求項13～14のいずれかに記載の製造方法。

【請求項17】 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で室温～3000℃の温度域でのプラズマ処理により行う請求項13～14のいずれかに記載の製造方法。

【請求項18】 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で室温～3000℃の温度域での電子線照射処理により行う請求項13～14のいずれかに記載の製造方法。

【請求項19】 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で室温～3000℃の温度域でのイオンビーム照射処理により行う請求項13～14のいずれかに記載の製造方法。

【請求項20】 請求項1～7のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材

料。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、カーบอนを主骨格とし、その直径が0.1～1000nmの中空繊維形状を有するアモルファスナノスケールカーボンチューブ、あるいはアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料とその製造方法に関する。

従来の技術

従来、炭素繊維は、ピッチあるいはポリアクリロニトリルを原料として、原料の主鎖骨格を保持しつつ、繊維を形成させることにより、製造されている。この様な製造方法では、ナノスケールオーダーの分子を製造したものとは得られていない。

近年脚光を浴びているカーボンナノチューブ(以下「CNT」という)は、分子単位での制御が行われた繊維と一応みなすことができる。CNTは、金属触媒の存在下にグラファイトなどの炭素材料を原料として、カーボンアーク法、スパッタ法、レーザー光照射法などの手法により、製造される。しかし、これらの方法では黒鉛質構造を持ったカーボンナノチューブが主に生成する。その構造の一例は、黒鉛質コアが不規則な熱分解炭素によって包囲された構造を持つ炭素フィラメントである(Oberlin, Endo, Koyama, Carbon 14, 133(1976))。

また、外部領域が黒鉛質からなり、内部コアが不規則な炭素原子からなる炭素フィブリルは、特公平3-64606号公報、特公平3-77288公報などに記載されている。しかし、これらの場合には、分子の直線性あるいは直径、長さなどの形状因子を制御することは、實際上困難である。

さらに、鉄などの触媒の存在下にアセチレンなどの気体炭化水素を原料としてCNTを製造することも試みられているが、この場合にも、黒鉛質構造を維持させつつ、分子の直線性あるいは直径、長さなどを制御することは、實際上困難である。すなわち、これらの方法では、いずれの場合においても、原料を気相の活性炭素状態に励起させた後、再結合の過程でCNTを形成させているので、原料供給量などの各種の反応パラメータを制御することが極めて困難であり、結果として、黒鉛質構造で形状にばらつきの多いCNTしか得られていない。この様な生成物の黒鉛化度(結晶性)は少なくとも5%以上であり、ほとんどの場合50～100%である。また、CNTの先端はキャップにより開口し、先端に金属を含んでいる場合が多い。

黒鉛質カーボンナノチューブの前駆体としてアモルファス構造を持つカーボンナノチューブの存在を指摘している報告がある。しかしながら、このアモルファス構造を有するカーボンナノチューブは、黒鉛質構造のカーボンナノチューブに混ざって一部にTEM観察で認められたアモルファス構造を持つカーボンチューブの存在から推

測されたものであり、しかも前者は後者の生成過程において一時的に形成される中間的生成物であるとされている。したがって、その選択的な合成法、その用途については、一切明らかにされていない(Wenlow Wang et al: Electrochemical Society Proceedings Volume97-14, 814(1997))。

このように、従来法では、CNTの結晶構造、分子の直線性、直径、長さ、先端構造などを制御することは、実際上困難である。特に、構造については、実質的に黒鉛質構造になってしまうため、構造制御の自由度が低い。さらに、これらの従来法は、黒鉛生成物中に副反応物としての不定形炭素などが混在するので、精製が非常に困難であるという問題点を有する。

CNTの特性に関しては、その毛細管現象により水素ガスを高密度に吸い上げる可能性があることが報告されている(A.C.Dillon et al: Nature, 386, 377(1997))。さらに、米国特許第5,653,951号明細書は、固体層状ナノ構造体(グラファイトナノファイバー)が、黒鉛層間に多量の水素を化学吸着することを示している。

しかしながら、これらの既存の材料については、現状では、研究開発レベルでその性能の可能性が報告されているにとどまっている。これは、公知技術が、材料の合成法、および材料としての安定性を左右する構造および形状制御の難しさ、量産性の欠如など多くの問題を有しているためである。また、グラファイトナノファイバーについては、水素吸着により黒鉛層間が膨張するので、繰り返し使用する場合には、耐久性が十分ではないという問題点も有している。このため、いずれの材料も、実用化されるには未だ多くの問題点の解決が必要な状況にある。

発明の課題

従って、本発明は、機械的、電子的および化学的特性に優れ、構造および形状がナノスケールレベルで制御された炭素により構成される中空繊維状のアモルファスナノスケールカーボンチューブを提供すること、ならびにこの様なアモルファスナノスケールカーボンチューブを高純度かつ高収率で、さらに高い量産性で工業的に製造しうる新しい方法を提供することを主な目的とする。

本発明は、さらに、各種のガス類に対して、安定した高度の吸蔵能力と優れた耐久性を発揮するアモルファスナノスケールカーボンチューブを用いたガス吸蔵材料とそれを用いたガス吸蔵方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者は、上記の如き従来技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、以下の様な新知見を得た。

(1)アモルファスナノスケールカーボンチューブの壁部分は、あらゆる方向に配向した複数の炭素網平面からなる非晶質構造である。これらの炭素網平面の炭素平面間隔により、カーボンチューブが伸縮性を有し、拡大する

ことができ、ガス分子を取り込むことができ、かつチューブ内の拡散ができるという性質を有する。これらの炭素網平面の集合体からなるアモルファスナノスケールカーボンチューブは、黒鉛質構造などの非晶質構造ではないCNTよりも、ガス吸蔵性能および耐久性が優れているという特徴を有する。

(2)また、アモルファスナノスケールカーボンチューブの先端が開口していれば、複雑な開口処理が不要であり、先端がフラット状であるならば、先端での構造上のひずみが比較的大きく、ナノチューブ先端を開口する上で有利になる。

(3)さらに、アモルファスナノスケールカーボンチューブが直線状の形態を有していれば、材料の高密度化および材料内のガス拡散に有利である。

(4)さらにまた、外部からの力を吸収できるような伸縮性乃至弾力性のある非晶質構造を持ったアモルファスナノスケールカーボンチューブが、摺動特性、耐摩耗特性などの点でも有用である。

(4)アモルファスナノスケールカーボンチューブの製造法として、金属粉および/または金属塩からなる触媒の存在下に、特定の温度で分解する熱分解性樹脂を励起状態におく場合には、上記のような特異な構造および形状を有する非晶質のアモルファスナノスケールカーボンチューブが、高純度かつ高収率で、さらに高い量産性で製造できる。

(5)上記の様にして得られた非晶質のアモルファスナノスケールカーボンチューブは、ガス吸蔵材、摺動材、耐摩耗材料などの用途に特に適している。

本発明者は、この様な知見を基礎としてさらに研究を重ねた結果、直線状で安定したナノスケールオーダーのアモルファス構造を有するナノスケールカーボンチューブ、およびその様なナノスケールカーボンチューブを高純度かつ高収率で、さらに高い量産性で製造し得る製造方法を見出した。

すなわち、本発明は、下記のアモルファスナノスケールカーボンチューブあるいはアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料とその製造方法を提供するものである。

1. カーボンからなる主骨格を有し、直径が0.1～1000nmであり、アモルファス構造を有するナノスケールカーボンチューブであって、直線状の形態を有しX線回折法(入射X線: CuK α)において、ディフラクトメーター法により測定される炭素網平面(002)の平面間隔が3.7Å以上であり、回折角度(2 θ)が24.1度以下であり、2 θ バンドの半値幅が3.2度以上であることを特徴とするアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

2. 透過型電子顕微鏡による像から、炭素網平面の平面方向の広がり、カーボンナノチューブ直径の1倍より小さい構造を有することを特徴とする上記項1に記載

のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

3. 2 θ バンドの半値幅が7.0度以上であることを特徴とする上記項1に記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

4. X線回折法(入射X線: CuK α)において、ディフラクトメーター法により測定される炭素網平面(002)の平面間隔が3.9~4.7Åであり、回折角度(2 θ)が18.9~22.6度であり、2 θ バンドの半値幅が7.6~8.2度であることを特徴とする上記項1または2に記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

5. 円柱あるいは四角柱の中空の形態を有する上記項1~4のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

6. 先端の少なくとも一方が開口している上記項1~5のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

7. 基板、粒子あるいは多孔質体上に形成された上記項1~6のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブ。

8. 上記項1~7のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む非晶質炭素質材料からなるガス吸蔵材料。

9. 金属塩および金属の少なくとも一種を含有する上記項8に記載のガス吸蔵材料。

10. 金属塩および金属が、鉄、コバルト、ニッケル、銅、白金、パラジウム、ルビジウム、ストロンチウム、セシウム、バナジウム、マンガン、アルミニウム、銀、リチウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、水素吸蔵合金および金属錯体の少なくとも一種からなる上記項9に記載のガス吸蔵材料。

11. 上記項8~10のいずれかに記載のガス吸蔵材料を用いて、ガスを吸蔵させることを特徴とするガス貯蔵方法。

12. 吸蔵されるガスが、水素、メタン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトン、または二酸化炭素である上記項11に記載のガス貯蔵方法。

13. マグネシウム、鉄、コバルト及びニッケルからなる群から選ばれる金属のハロゲン化物の少なくとも1種からなる触媒の存在下に、分解温度が200~900℃であるポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン及びポリビニルアルコールからなる群から選ばれる熱分解性樹脂を励起処理することを特徴とする、上記項1~7のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料の製造方法。

14. 触媒が、鉄の塩化物である上記項13に記載の製造方法。

15. 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で300~3000℃の温度域での加熱処理により行う上記項

13~14のいずれかに記載の製造方法。

16. 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で室温~3000℃の温度域での光照射処理により行う上記項13~14のいずれかに記載の製造方法。

17. 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で室温~3000℃の温度域でのプラズマ処理により行う上記項13~14のいずれかに記載の製造方法。

18. 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で室温~3000℃の温度域での電子線照射処理により行う上記項13~14のいずれかに記載の製造方法。

19. 熱分解性樹脂の励起処理を不活性気体中で室温~3000℃の温度域でのイオンビーム照射処理により行う上記項13~14のいずれかに記載の製造方法。

20. 上記項1~7のいずれかに記載のアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料。

発明の具体的な説明

本発明においては、出発原料として使用する熱分解性樹脂としては、その分解温度が200~900℃程度(より好ましくは、400~900℃程度)である限り、特に限定されない。より具体的には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール(PVA)などが例示される。これらの熱分解性樹脂の中では、PTFEがより好ましい。

出発原料としての熱分解性樹脂の形状は、フィルム状乃至シート状、粉末状、塊状などの任意の形状であって良い。例えば、基板上に薄膜化アモルファスナノスケールカーボンチューブを形成させた炭素材料を得る場合には、基板上に熱分解性樹脂を塗布あるいは載置した状態で、適切な条件下に励起処理すれば良い。

熱分解性樹脂の励起処理時に使用する触媒としては、鉄、コバルト、ニッケル、マグネシウムなどの金属のハロゲン化物が例示される。これらの中では、鉄の塩化物がより好ましい。触媒の粒径は、特に限定されないが、通常5mm以下であり、より好ましくは100 μ m以下である。

原料熱分解性樹脂の励起は、不活性雰囲気下(Ar、He、N₂などの不活性ガス雰囲気中; 加圧下から減圧下、好ましくは2atm以下、より好ましくは400torr以下程度の減圧下; 不活性ガスを存在させた減圧状態など)に、触媒を原料に接触させた状態(例えば、原料フィルム乃至シート表面に触媒粒子を付与した状態、原料粉末と触媒粒子とを混合した状態など)で、行う。原料熱分解性樹脂に対する触媒の使用量は、原料の形状および種類、触媒の種類および粒径などにより、大幅に変わりうるが、通常原料重量を基準として、10~1/1000倍量程度、より好ましくは1/10~1/50倍量程度である。

原料熱分解性樹脂の励起は、加熱処理、光照射処理、プラズマ処理などの種々の手段で行うことができる。

加熱処理による励起は、原料を3000℃以下、好ましくは300~2000℃程度、より好ましくは450~1800℃程度の

温度域でかつ原料の熱分解温度以上で行う。

光照射処理による励起は、原料を室温～3000℃程度の温度域でかつ原料の熱分解温度以上で行う。光照射に際しては、通常波長1200nm以下程度、より好ましくは150～1200nm程度のレーザー光を使用する。レーザー光の種類は、通常使用されているものが使用でき、特に制限されるものではないが、例えば、Nd:YAGレーザー、Ti:Saレーザー、Dyeレーザー、Dye+SHGレーザー、Ar⁺レーザー、Kr⁺レーザーなどが挙げられる。

プラズマ処理による励起は、原料を室温～3000℃程度の温度域でかつ原料の熱分解温度以上で行う。プラズマ照射に際しては、特に制限されるものではないが、例えば、原材料を不活性ガス雰囲気下あるいは還元性ガス雰囲気下におき、これを高エネルギー状態のプラズマ流体に接触させることにより、目的とする生成物を得ることができる。プラズマ流体を得るためには、電磁気的な励起源を使用する。プラズマ発生条件は、気体の種類、気体圧力、励起電圧、励起電流、励起電源周波数、電極形状などに応じて、適宜選択することができる。

プラズマ法において使用する気体に関しては、その特性によりプラズマ状態を形成し難いものがあるが、この様な場合にも、励起電磁気の投入量を増加させることにより、プラズマ状態を形成することは可能である。本発明のプラズマ法において使用する気体としては、Ar、He、Kr、N₂などの不活性ガス、水素などの還元性ガス、あるいはこれらの混合ガスなどが例示される。これらの気体中では、Ar、Heなどがより好ましい。

プラズマ法における気体圧力は、投入する励起電磁気量との関連で選択する必要がある。すなわち、気体圧力が高い程、気体分子数が多くなり、個々の気体分子を励起するための必要エネルギーも大きくなるので、大きな励起電磁気量が必要となる。例えば、気体圧力が10気圧以上の条件下においても、プラズマを発生させることは可能であるが、大電力電源が必要となり、設備コストが著しく高くなる。また、励起電圧および励起電流が高い程、多くのプラズマ粒子を発生させることができるが、投入する電気エネルギーが高すぎる場合あるいは圧力が低すぎる場合には、気体への電磁エネルギーの伝達が円滑に行われ難くなって、電極間での放電が起こり、十分なプラズマ粒子が発生しなくなる。一方、気体圧力が低い場合には、比較的小さな投入電磁気量でプラズマが発生するが、圧力が低すぎる場合には、十分な量のプラズマが得られなくなる。これらの諸要因を考慮して、本発明においては、プラズマ発生時の気体圧力は、10⁻¹ torr～大気圧以下の範囲とすることが好ましい。

プラズマを発生させるための電磁気は、直流および交流のどちらであっても良く、電極の材質、形状などは、投入される電磁気の形態に応じて選択される。交流としては、50～60Hz程度、1～10KHz程度の低周波および10～数GHz程度の高周波などが通常使用される。工業的な高

周波としては、13.56MHz、40MHz、915MHz、2.45GHzなどが一般的に使用される。電極材料としては、ステンレス鋼、アルミニウムおよびその合金、普通鋼などが通常使用され、その形状は、容量結合型、平行平板型、ホローカソードタイプ、コイル状などから選択される。

低コストで簡単にプラズマを発生させる方法の一例として、Ar、He、Kr、N₂などの不活性ガス、水素などの還元性ガス、あるいはこれらの混合ガスを1×10⁻¹～数百1 torrの減圧状態とし、13.56MHzの高周波電源を使用して数百Wの電力をコイル状電極に投入することにより、所望のプラズマを形成させることができる。

原料に対し電子線照射処理を行う場合には、原料を室温～3000℃程度の温度域に維持しつつ、通常10⁻¹～10⁻⁷ torr程度(より好ましくは10⁻¹～10⁻⁴ torr程度)の減圧下に、加速電圧1～2000kV程度(より好ましくは50～1000kV程度)で行う。

イオンビーム照射を行う場合には、原料を減圧チェンバー(通常100～10⁻⁷ torr程度、より好ましくは10⁻¹～10⁻⁵ torr程度に減圧)内に配置し、電離させたHeイオンあるいはArイオンを用いて、加速電圧100V～10kV程度(より好ましくは200V～1kV程度)およびイオン電流0.01～100mA/cm²程度(より好ましくは0.1～10mA/cm²程度)の条件下に行う。

また、反応性の-C≡C-および/または=C=を含む炭素材料を熱処理することにより、アモルファスナノスケールカーボンチューブあるいはアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料を合成することができる。原料の加熱処理は、不活性雰囲気下(Ar、He、N₂などの不活性ガス雰囲気中；大気圧以下の減圧下、より好ましくは400torr以下程度の減圧下；不活性ガスを存在させた減圧状態など)、3000℃以下、好ましくは300～2000℃程度、より好ましくは450～1800℃程度の温度域で行う。反応性の-C≡C-および/または=C=を含む炭素材料は、分子内に三重結合を有するため反応性が非常に高く、熱処理により容易にアモルファスナノスケールカーボンチューブにあるいはアモルファスナノスケールカーボンチューブを含む炭素材料に変換できる。

本発明における、「-C≡C-および/または=C=を含む炭素材料」とは、ポリインおよびキュムレンの少なくとも一方からなる材料、-C≡C-および=C=の少なくとも一方からなる材料、ポリインおよびキュムレンの少なくとも一方を、一部に含有する材料、-C≡C-あるいは=C=結合の少なくとも一方を一部に含む材料などを包含する。また、上記材料に金属粉および/または金属塩を分散含有する材料も包含する。

本発明で使用する原料である「-C≡C-および/または=C=を含む炭素材料」とその合成方法は、いずれも公知である。例えば、反応性の三重結合を持つポリインについては、特開平3-44582号公報、特開平63-199726号公報、M. Kijima et al, Synthetic Metals, 86(1997),

2279などに開示されている。

また、ポリインを含有する炭素材料については、J. K. Ansther et al, Macromolecules, 28(1975); L. Kavan et al, Carbon, 32(1994), 1533などに開示されている。

さらに、 $-C\equiv C-$ および/または $=C=$ を含む炭素材料についても、同様に上記の文献類に記載されている。

本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブは、非晶質構造を有するナノスケールのカーボンナノチューブで、中空直線状であり、細孔が高度に制御されている。その形状は、主に円柱、四角柱などであり、先端の少なくとも一方が、キャップを有していない（開口している）場合が多い。先端が閉口している場合には、形状がフラット状である場合が多い。

本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブの直径は、通常0.1~1000nm程度の範囲にあり、好ましくは1~200nm程度の範囲にあり、より好ましくは、1~100nm程度の範囲にある。チューブの長さ/直径は2倍以上であり、好ましくは5倍以上である。

「非晶質構造(アモルファス構造)」とは、規則的に配列した炭素原子の連続的な炭素層からなる黒鉛質構造ではなく、不規則な炭素網平面からなる炭素質構造を意味する。代表的な分析手法である透過型電子顕微鏡による像からは、本発明による非晶質構造のナノスケールカーボンチューブは、炭素網平面の平面方向の広がり方がカーボンナノチューブ直径の1倍より小さいものと規定できる。

非晶質炭素は一般的にはX線回折を示さないが、ブロードな反射を示す。

黒鉛質構造では、炭素網平面が規則的に積み重なっているため、炭素網平面間隔(d_{001})が狭くなり、ブロードな反射は高角側(2θ)に移行して、次第に鋭くなり(2θ バンドの半値幅が狭くなり)、 d_{001} 回折線として観測できるようになる(黒鉛の位置関係で規則正しく積み重なっている場合は $d_{001}=3.354\text{\AA}$ である)。

これに対し、非晶質構造は、上記のように一般的にはX線による回折を示さないが、部分的に非常に弱い干渉性散乱を示す。X線回折法(入射X線がCuK α)において、ディフラクトメータ法により測定される本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブの理論的な結晶学的特性は、以下の様に規定される: 炭素網平面間隔(d_{001})は、3.7 \AA 以上である; 回折角度(2θ)は、2.1度以下である; 前記 2θ バンドの半値幅は、3.2度以上であり、より好ましくは7.0度以上である。

本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブにおいては、この様な非晶質構造(アモルファス炭素)部分が全体の95%を超えることが好ましく、全体の99%以上であることが好ましい。

本発明のアモルファスナノスケールカーボンチューブの形状を表す一つの用語である「直線状」なる語句は、次のように定義される。すなわち、透過型電子顕微鏡に

よるアモルファスナノスケールカーボンチューブ像の長さを L とし、そのアモルファスナノスケールカーボンチューブを伸ばした時の長さを L_0 とした場合に L/L_0 が0.9以上となる形状特性を意味するものとする。

本発明においては、この様な直線状のアモルファスナノスケールカーボンチューブが、アモルファスナノスケールカーボンチューブ全体の90%以上を占めることが好ましく、95%以上含むことがより好ましい。

従来のCNTについては、初期的には水素などのガス貯蔵特性を示す可能性が報告されているが、ガス吸蔵能の直接的な確認は行われていない。したがって、従来のCNTは、ガス吸蔵材料としては、実用に供し得ない。

これに対し、本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブは、直線状で、細孔が高度に制御されているとともに、炭素網平面間にもガスの拡散が可能であり、中空部内へのガスの物理吸着による材料の伸縮を吸収するので、高度の耐久性を発揮するという特異な性質を発揮する。したがって、本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブは、ガス吸蔵材料として極めて有用である。また、本発明材料は、分子単位で細孔制御を行うことができるので、特定化合物の選択的な吸着/吸蔵を行うための材料として、あるいは分子篩として使用することもできる。

また、本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブは、その先端が開口しているものが多いので、複雑な開口処理が不要であるという利点を有している。また、先端が開口しているものは、フラット状のものが多く、先端での構造上のひずみが比較的大きいので、この場合にも、チューブ先端を容易に開口出来るという利点を有している。

さらに、本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブが直線状の形態を有しているため、ガス吸蔵材料の高密度化が可能であり、材料内のガス拡散に更に有利である。

さらに、本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブあるいはこれを含む炭素材料は、外部からの力を吸収できる伸縮性を有しているので、摺動材料、摩擦材料などとしても、有用である。

また、本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブあるいはこれを含む炭素材料をリチウム二次電池の負極材料として使用する場合には、その特性に基づいて、大きな容量を発揮するものと予測される。

本発明によるアモルファスナノスケールカーボンチューブあるいはこれを含む炭素材料は、半導体材料、半導体フィブリル、電子放出材料などとしても、有用である。

発明の効果

本発明によれば、下記のような顕著な効果が達成される。

(a) 各種ガス類の安定した吸蔵能力に優れ、また耐久性

に優れた新規な吸蔵材料となり得る直線状で安定したナノスケールオーダーのアモルファス構造を有するナノスケールカーボンチューブが得られる。

(b)熱分解性樹脂または反応性の $-C\equiv C-$ および/または $=C=C-$ を含む炭素材料を原料として使用することにより、従来技術とは異なる合成機構で従来知られていなかったアモルファス状のナノスケールカーボンチューブが得られる。

(c)不純物の生成量が少ないアモルファス状のナノスケールカーボンチューブあるいはこれを含む炭素材料が高収率で製造できるので、所望のナノスケールカーボンチューブの精製・収得が容易であり、高い量産性で工業的に製造可能である。

(d)この様なアモルファスナノスケールカーボンチューブは、中空直線状であり、基板上にも薄膜化することができるので、電子デバイス用材料として極めて有用である。

(e)この様なアモルファス状のナノスケールカーボンチューブあるいはこれを含む炭素材料は、ガス吸蔵材料、高弾性材料、高強度材料、耐摩耗性材料、電子線放出用エミッター、高指向性X線源、軟X線源、一次元伝導材、高熱伝導材、その他の電子素子用材料などとして有用である。

好ましい実施の態様

以下に実施例および参考例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にするが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

実施例1

60 μ m \times 10mm \times 10mmのPTFEフィルムに無水塩化鉄粉末(粒径500 μ m以下)10mgを均一に振りかけた後、プラズマ励起した。使用した薄膜形成装置1の概要を図1に示す。本発明においては、図1に示す以外の構造を有する装置を使用し得ることはいうまでもない。

図1に示す薄膜形成装置1においては、原料ガス導入部2およびガス排出部3を備えた反応容器4内に、螺旋形状の線材からなる第1電極5を前記反応容器4と絶縁して設け、更に、被処理物6を前記第1電極5で囲まれたプラズマ発生領域7内に収容した状態で電氣的に接触して支持する支持部材8を前記反応容器4の内壁面4aと共通に第2電極9として電氣的に接地した状態にして設けてある。その結果、第1電極5に高周波電流を流すことにより、前記プラズマ発生領域7内に高周波電界を誘導し、所謂誘導結合型のプラズマを発生可能な構成となっている。

前記第1電極5の螺旋形状の大きさは、その内側に収容する前記被処理物6の大きさに応じて相対的に適宜変更することが出来る。その直径が、前記被処理物6の径方向外形の1.5~10倍程度であり、螺旋形状の径方向に対して直交する軸芯方向に沿った高さが、前記被処理物6の前記軸芯方向外形の1.5~3倍程度であり、また前記

第1電極5の線材は、前記軸芯方向に隣り合うもの同士が互いに接触せず、その間隔が1~10mmであることが好ましい。

装置の作動に際しては、前記原料ガス導入部2から前記反応容器4内に供給された原料ガスは前記第1電極5の線材の隙間から前記プラズマ発生領域7内に導入される。前記第1電極5に所定の高周波電流を流すべく、前記第1電極5の一端側を解放した状態で、その他端側には、前記反応容器4外に設けられた整合回路10を介して、最大定格出力10kWの高周波電源11が接続されており、13.56MHzの高周波電圧が印加される。また、前記ガス排出部3には真空ポンプ12が接続されており、前記反応容器4内を所定の反応圧力まで低下させる。

従って、上記要領で高周波電圧が前記第1電極5に印加された場合には、前記第1電極5がカソード電極として作用して、前記両電極5、9間に、前記誘導高周波電界とともに、別の高周波電界(容量結合型の高周波電界という)が発生する。前記誘導結合型のプラズマによって、前記プラズマ発生領域7内に導入された原料ガスが高エネルギーで活性な化学種に変換され、更に、その活性な化学種が、荷電粒子として前記二種類の高周波電界と前記高周波電流によって誘導される高周波磁界とから電磁力を受けて、前記被処理物6がプラズマ励起される。

プラズマ励起の条件は、以下の通りであった。

雰囲気	: Ar
内圧	: 0.01torr
投入電力	: 300W
RF周波数	: 13.56MHz

反応終了後には、アモルファスナノスケールカーボンチューブ(直径=10~60nm、長さ=5~6 μ m)が形成されたことがSEMおよびX線回折により確認された。

また、得られたアモルファスナノスケールカーボンチューブのX線回折チャートを図2に示す。図2から明らかな様に、回折角度(2 θ)は19.1度であり、それから計算される炭素網平面間隔(d_{002})は4.6Å、2 θ のバンドの半値幅は8.1度であった。

実施例2

60 μ m \times 10mm \times 10mmのPTFEフィルムに無水塩化鉄粉末(粒径500 μ m以下)10mgを均一に振りかけた後、真空炉内に配置し、0.1Paに減圧して、レーザー照射した。

レーザー照射条件は、以下の通りであった。

雰囲気	: He
内圧	: 500torr
温度	: 800℃
投入レーザー波長	: 248nm
投入レーザーパワー密度	: 17mJ/pulse/cm ²
投入レーザー繰り返し数	: 1Hz
投入レーザー照射時間	: 30分

反応終了後には、アモルファスナノスケールカーボンチューブが形成されたことがSEMおよびX線回折により確

認められた。本実施例による生成物は、実施例1の生成物とほぼ同様の直径および長さを有していた。

実施例3

60 μ m \times 10mm \times 10mmのPTFEフィルムに無水塩化鉄粉末(500 μ m以下)10mgを均一に振りかけた後、真空炉内に配置し、炉内を3回窒素置換し、次いで3Paに減圧して、90 $^{\circ}$ Cで10分間真空焼成した。

その結果、アモルファスナノスケールカーボンチューブが形成されたことがSEMおよびX線回折により観察された。本実施例による生成物は、実施例1の生成物とほぼ同様の直径および長さを有していた。

得られたアモルファスナノスケールカーボンチューブのTEM観察写真を図3-Aおよび図3-Bに示し、X線回折チャートを図4に示す。

TEMによる観察から、得られたアモルファスナノスケールカーボンチューブは、炭素網平面の平面方向の広がりカーボンチューブ直径の1倍よりも、小さいことを確認した。また、X線回折による回折角度(2θ)は18.9度、それから計算される炭素網平面間隔(d_{001})は4.7 \AA 、 2θ のバンドの半値幅は8.2度であった。

実施例4~10

表1に示す様に、真空条件と温度と触媒の種類(実施例6のみ)を変える以外は実施例3と同様にして、アモルファスナノスケールカーボンチューブを形成させた。本実施例による生成物は、実施例1の生成物とほぼ同様の直径および長さを有していた。

【表1】

表 1

実施例	触媒		雰囲気		
	種類	量 (mg)	種類	圧力 (pa)	温度 ($^{\circ}$ C)
4	FeCl ₂	10	真空	3	650
5	FeCl ₂	10	He	65800	800
6	MgCl ₂	10	真空	3	800
7	FeCl ₂	10	Ar	750	700
8	FeCl ₂	10	窒素	750	700
9	FeCl ₂	10	真空	3	1500
10	FeCl ₂	10	窒素	2×10^5	900

実施例9のX線回折チャートを図5に示す。実施例9において1500 $^{\circ}$ Cという比較的高温処理で得られた生成物において、X線回折による回折角度(2θ)は19.1度、それから計算される炭素網平面間隔(d_{001})は4.6 \AA 、 2θ のバンドの半値幅は8.1度であった。

実施例11

ポリビニルアルコール粉末10gとFeCl₂10mgとを混合し、真空炉内に配置し、炉内を3回窒素置換し、次いで0.1Paに減圧して、900 $^{\circ}$ Cで30分間真空加熱した。

その結果、直径10~60nm、長さ5~10 μ mのアモルファスナノスケールカーボンチューブが形成されたことが、SEMおよびX線回折により確認された。

参考例1

PTFEフィルムを電解還元および化学還元することにより、その表面層に-C \equiv C-および/または=C=を含む炭素材料を合成した。

(1)電解還元は、2電極法(陽極:マグネシウム、陰極:ステンレス鋼)により、溶媒として指示塩を溶解したテトラヒドロフラン溶液(LiCl:0.8g、FeCl₂:0.48g、THF:30ml)を用いた。陽極および陰極を設置したフラスコ内にPTFEフィルム(10mm \times 10mm \times 0.03mm)10枚を溶媒とともに仕込み、攪拌しながら、アルゴン雰囲気下、0

$^{\circ}$ Cで15時間電解還元した。反応中は、陽極-陰極間に25Vの電位を印加した。反応終了後、THFを用いてPTFEフィルムを洗浄し、次いで真空乾燥した後、アルゴン雰囲気下で保存した。

フィルム横断面をTEM観察したところ、フィルム表面から10 μ mまでの層が還元されて炭素材料化されており、ラマンスペクトルには、C \equiv Cに帰属される2100cm⁻¹ならびにC=Cに帰属される1500cm⁻¹のバンドが観測された。この観測結果から、得られた材料は、PTFE表面が炭素材料化され、-C \equiv C-および/または=C=を含む材料となっていることが明らかである。

(2)化学還元は、三方コックを装着した内容積100mlのナスフラスコ(以下反応器という)に粒状のMg10.0g、無水塩化リチウム(LiCl)2.66g、無水塩化第一鉄(FeCl₂)1.60gおよびPTFEフィルム(8mm \times 8mm \times 50 μ m)20枚(合計重量約0.2g)ならびにスターラーチップを収容し、50 $^{\circ}$ Cで1mmHgに加熱減圧して、原料を乾燥した後、乾燥アルゴンガスを反応器内に導入し、さらに予めナトリウムベンゾフェノンケチンで乾燥したTHF44mlを加えて、室温でマグネチックスターラーにより約3時間攪拌した。

攪拌終了後、反応物中から黒色に変色し、カーボン状となったPTFEフィルムを回収し、乾燥THF20mlで2回洗

浄し、真空乾燥した。フィルム横断面をTEM観察した結果、フィルム表面から10 μ mまでの層が還元されて炭素材料化されており、ラマン分光測定装置を用いて分析すると、PTFEフィルムには見られなかったC=C由来のピーク(1500cm⁻¹)とC \equiv C由来のピーク(2100cm⁻¹)が、明瞭に観測された。

以下の実施例は、特に明記しない限り、両方の製造方

表 2

実施例	雰囲気		
	種類	圧力(Pa)	温度(℃)
1 2	真空	3. 5	6 0 0
1 3	真空	3. 5	8 0 0
1 4	真空	3. 5	9 0 0
1 5	真空	3. 5	1 1 0 0
1 6	真空	3. 5	1 5 0 0

SEMおよびX線回折観察の結果、いずれの熱処理条件下においても、多量のアモルファスナノスケールカーボンチューブ(直径10～60nm、長さ5～6 μ m)が、形成されて

いることが確認された。
実施例14により得られた生成物のTEM写真を図6-Aおよび図6-B(図6-Aに示す生成物の部分的拡大写真)に示す。

各実施例のカーボンナノチューブにおいても、実施例3および実施例14の生成物と同様に、炭素網平面の平

法により合成したサンプルについて実施した。

実施例12～16

参考例1と同様にしてPTFEフィルム上に厚さ10 μ mの-C \equiv C-および/または=C=C-構造を有する炭素材料を調製した後、これを表2に示す条件下に熱処理した。

【表2】

面方向の広がりカーボンナノチューブ直径の1倍よりも小さいことをTEM観察により確認した。

代表的なサンプルのX線回折データを表3にまとめて示す。X線回折による回折角度(2 θ)は18.9～22.6度の範囲内にあり、炭素網平面間隔(d_{002})は3.9～4.7Åの範囲内にあり、2 θ バンドの半値幅は7.6～8.2度の範囲内にあり、本発明による炭素材料が非晶質構造を持つことが確認された。

【表3】

表 3

実施例	回折角度 (2 θ ;度)	d_{002} 回折線 (Å)	2 θ のバンド の半値幅(度)
1	19. 1	4. 6	8. 1
3	18. 9	4. 7	8. 2
5	18. 9	4. 7	8. 2
6	18. 9	4. 7	8. 2
9	19. 1	4. 6	8. 1
1 4	20. 0	4. 4	8. 0
1 6	22. 6	3. 9	7. 6

また、各実施例により得られたアモルファスナノスケールカーボンチューブは、SEM観察およびTEM観察の結果から、直線状を呈しており、チューブ相互の絡まり合

比較例1

一般的なアーク放電法によりカーボンナノチューブを合成し、精製した後、SEM観察、TEM観察およびX線回折を行った。

比較例1により得られたカーボンナノチューブは、SEM観察およびTEM観察の結果から、黒鉛質構造物であり、曲線状の形状を有しており、チューブ相互が絡まり合

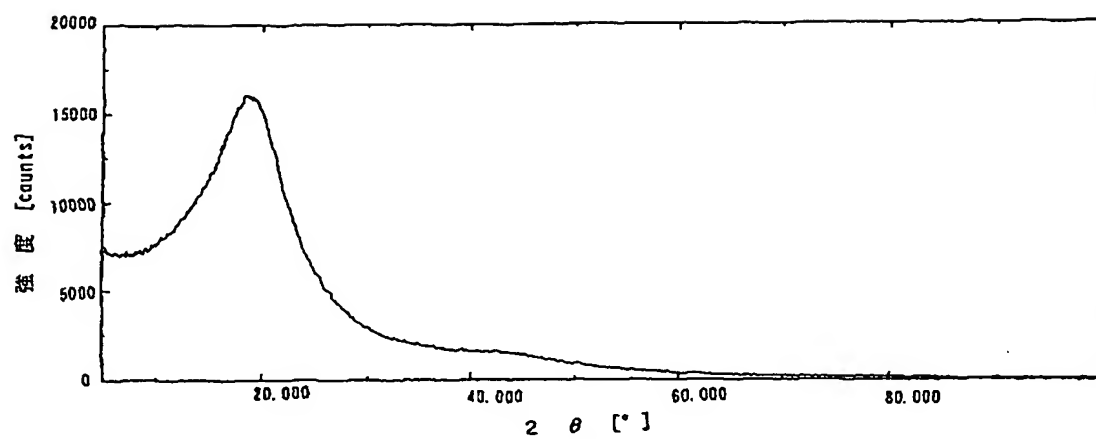
ていることが確認された。また、X線回折による回折角度(2 θ)は26.2度、炭素網平面間隔(d_{002})は3.40Å、2 θ バンドの半値幅は0.9度であり、黒鉛質構造を持つことがやはり確認された。

各実施例で得られたアモルファスナノスケールカーボンチューブと比較例1で得られたカーボンナノチューブについて、2成分吸着量測定装置(日本ベル株式会社製、「FMS-BI-HJ」)を使用して、重量法により(浮力補正有)、100atmでの繰り返し水素吸蔵特性を調べた。

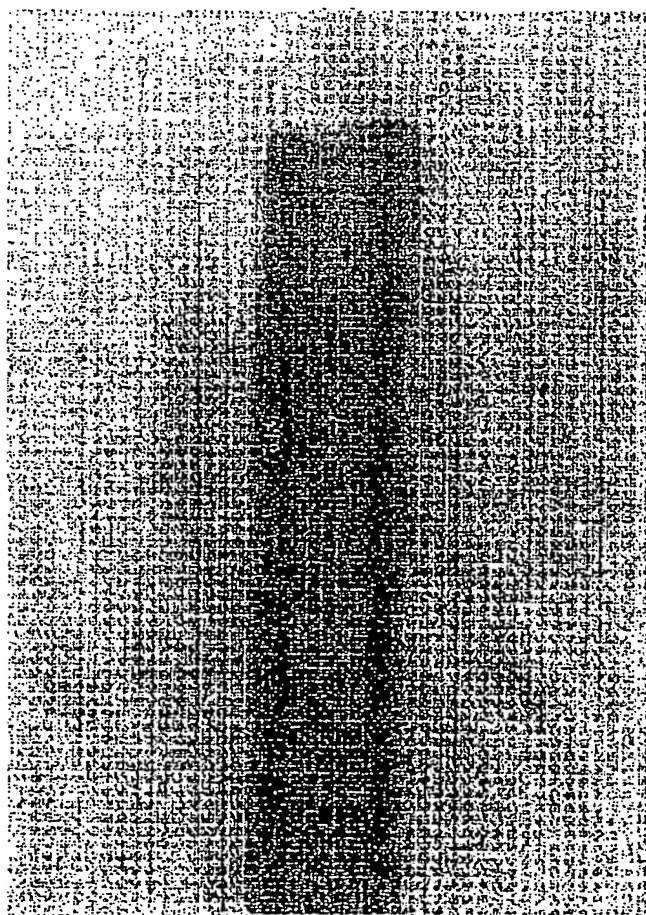
代表的なサンプルの水素吸蔵評価結果を表4に示す。

なお、各放電段階後には、ガス吸蔵材料中の水素吸着量

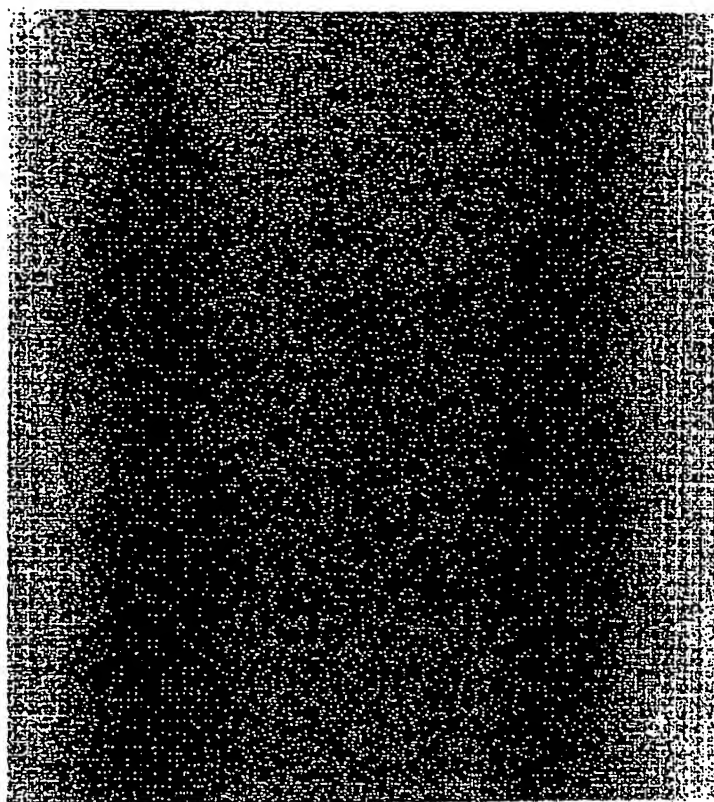
【図 2】



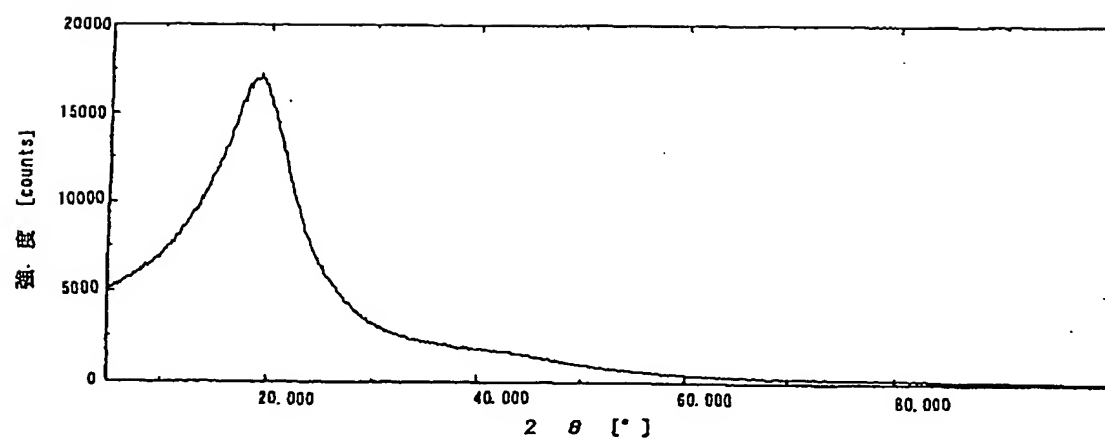
【図 3 - A】

 $\times 300,000$

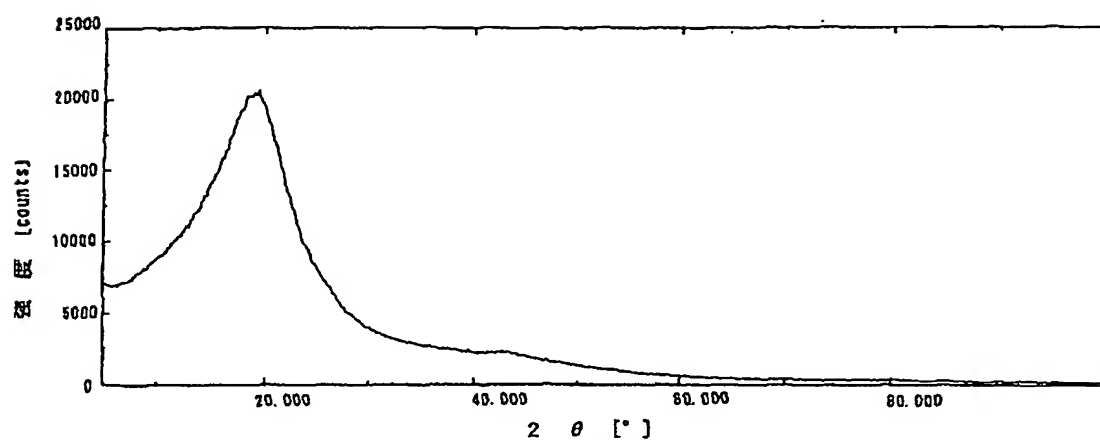
【図 3 - B】

 $\times 1,500,000$

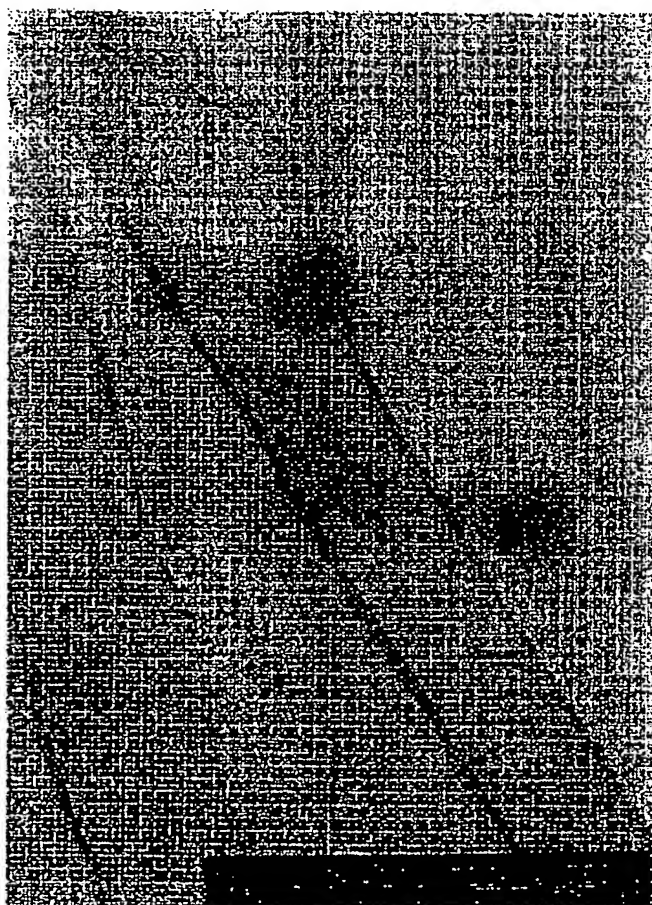
【図 4】



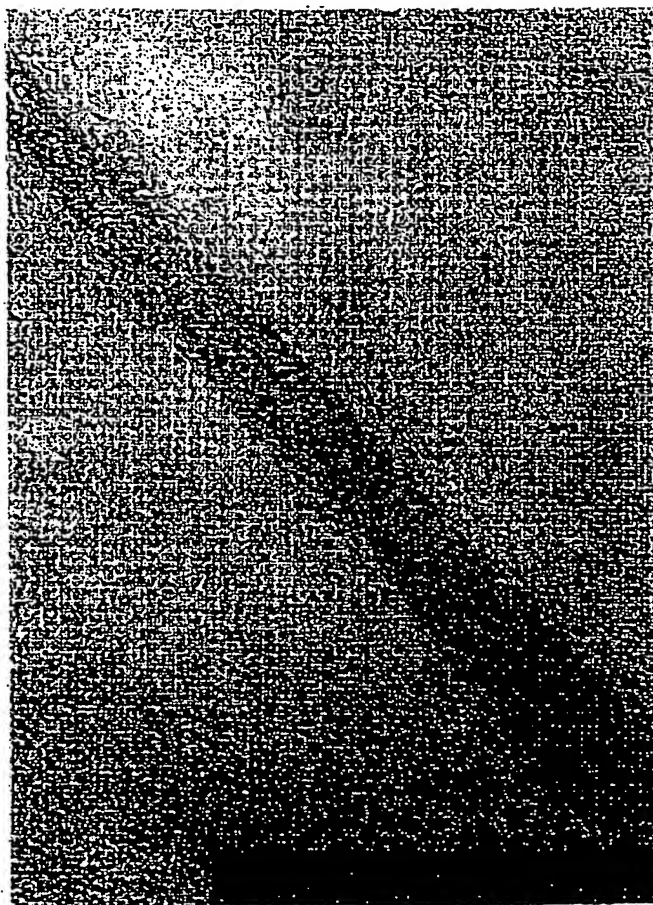
【図 5】



【図 6 - A】

 $\times 150,000$

【図 6 - B】



×1,500,000

フロントページの続き

- (72)発明者 中岡 春雪
大阪府岸和田市池尻町452-2
- (72)発明者 竹崎 和弘
奈良県大和郡山市新町876-11
- (72)発明者 佐々木 克宏
大阪府大阪市東淀川区小松5丁目6-64

- (56) 参考文献
- 特開 平10-72201 (J P, A)
特表 昭62-500943 (J P, A)
国際公開99/43613 (WO, A 1)
国際公開99/56870 (WO, A 1)
Chem. Mater., 1996年, v
ol. 8 no. 8, p. 2109-2113
Electrochemical S
ociety Proceeding
s, 1997年, vol. 97, no. 14,
p. 814-824
Carbon, 1999年9月30日, vo
l. 37, no. 10, p. 1657-1661
Carbon, 1999年2月, vol.
37 no. 3, p. 522-524
Chemical Physics
Letters, 1997年, vol. 266,
p. 323-328
Nature, 1997年, vol. 386,
p. 377-379
石川敏功外著, 新・炭素工業, 近代編
集社, 1986年7月1日, 改訂版, p. 64
-65
遠藤守信外著, 気相熱分解法によるカー
ボンナノチューブ、ナノファイバーの
生成と産業応用, 「炭素系高機能材料ナ
ノテクノロジー」ワークショップ講演要
旨集, 新エネルギー・産業技術総合開発
機構, 2001年4月25日

- (58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
- C01B 31/02
B01J 20/20
F17C 11/00